

5/7/9

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011587092

WPI Acc No: 1998-004221/199801

Process to store olefin polymerisation catalyst - by using olefin to store catalyst of transition metal silyl- and organic aluminium-oxy compound, alkyl boric or Lewis acid or ionic compound

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9272709	A	19971021	JP 9684343	A	19960405	199801 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9684343 A 19960405

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9272709	A	24	C08F-004/60	

Abstract (Basic): JP 9272709 A

An olefin polymerisation catalyst is stored in the presence of olefin(s).

The olefin polymerisation catalyst comprises:

(A) transition metal cpd(s). of formula (I), and

(B) cpd(s). of:

(B1) organic aluminium-oxy cpd(s)..

(B2) alkyl boric acid derivs., or

(B3) Lewis acid(s) or ionic cpd(s)..

(R1)m-X1(R3)-M(R4)(R5)-X2-(R2)n (I)

M = transition metal of Group 8 - 10 metal;

R1 - R2 = H or hydrocarbyl;

X1 - X2 = N or P;

m, n = 1 or 2;

R4 - R5 = H, halogen, hydrocarbyl, -OR8, -SR9, -N(R10)2 or -P(R11)2, R4, R5 may bond with each other to form a ring;

R8 - R11 = alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or organic silyl;

R10 or R11 may bond to form a ring;

R3 = gp(s) of formula (II);

C(R6)(=)-C(R7)=

C(R6)(=)-C(R72)(R71)-

C(R61)(-)(R62)-C(R72)(R71)-

C(R6)(-)=C(R7)- (II)

R6, R7, R61, R62, R71, R72 = H or hydrocarbyl, and at least 2 among R1, R2, R6, R61, R62, R7, R71 and R72 may bond with each other to form a ring.

ADVANTAGE - A polymerisation catalyst can be stored for a longer period. The activities of the catalyst are not reduced.

Dwg.0/0

Derwent Class: A17; E11; E12

International Patent Class (Main): C08F-004/60

International Patent Class (Additional): C08F-010/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 7 2 7 0 9

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 10 月 21 日

(51) Int. Cl.⁶
C08F 4/60
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C08F 4/60
10/00

MFG

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 8 4 3 4 3

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 4 月 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 8 7

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 萬 清 隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 鈴 木 靖 彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒の保存方法

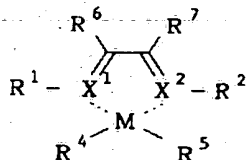
(57) 【要約】

化水素基)

【課題】 活性が低下し難いオレフィン重合用触媒の保存方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記式で表される周期表第 8 ~ 10 族の遷移金属化合物、および (B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2) アルキルボロン酸誘導体および (B-3) ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、とから形成される触媒をオレフィンの存在下に保存する。

【化 1】



(M は周期表第 8 ~ 10 族の遷移金属原子、X¹ および X² は窒素原子またはリン原子、R¹ および R² は水素原子または炭化水素基、R⁴ および R⁵ は水素原子または炭化水素基、R⁶ および R⁷ はハロゲン原子または炭

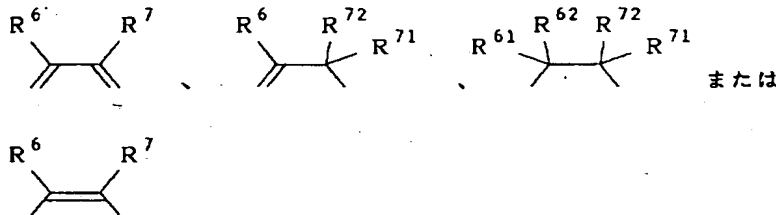
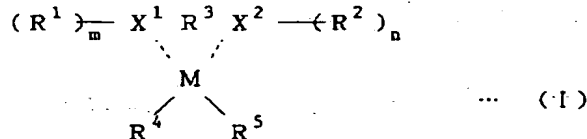
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)アルキルボロン酸誘導体および(B-3)ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成される触媒を

(C) オレフィンの存在下に保存することを特徴とするオレフィン重合用触媒の保存方法；

【化1】



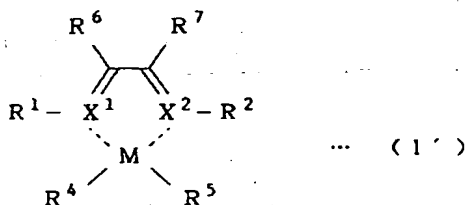
(ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。)を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})$ 、または $-P(R^{11})$ 、(ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^4 (または R^{61} 、 R^{62}) および R^7 (または R^{71} 、 R^{72}) は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (I') で表される化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の保存方法；

【化3】



(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく

(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、

10 R^3 は、

【化2】

く、水素原子または炭化水素基を示し、

R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、

水素原子または炭化水素基を示し、

R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、

水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})$ 、または $-P(R^{11})$ 、(た

だし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10}

30 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^4 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、重合活性が低下し難いオレフィン重合用触媒の保存法に関する。

【0002】

40 【発明の技術的背景】 従来からオレフィン重合用触媒としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】 また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノオキサン)とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】 そして最近新しいオレフィン重合触媒として、ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、アルミ

ノキサン、イオン性化合物などの助触媒とからなるオレフィン重合用触媒が提案された (J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415)。

【0005】しかしながら、前記ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、助触媒とからなる触媒は、触媒調製後時間の経過と共に重合活性が大きく低下し、触媒調製後長時間保存できないという問題があった。このため重合活性が低下し難いような前記オレフィン重合用触媒の保存方法の開発が求められている。

【0006】

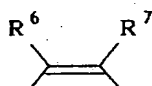
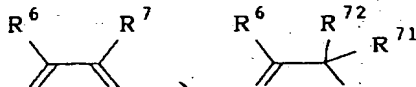
【発明の目的】本発明は、周期表第8～10族の遷移金属化合物および助触媒とからなるオレフィン重合用触媒の活性が低下し難いようなオレフィン重合用触媒の保存方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒の保存方法は、

(A) 下記一般式 (I) で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)アルキルボロン酸誘導体および (B-3)ルイス酸またはイオ



【0011】(ただし、 R^6 、 R^7 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 R^{11} および R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。) を示し、 R^1 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})$ 、または $-P(R^{11})$ 、(ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。) を示し、また R^1 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 (または $R^{6'}$ 、 $R^{6'}$) および R^7 (または $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$) は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

本発明では、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、下記一般式 (I') で表される化合物であることが好ましい。

【0012】

【化6】

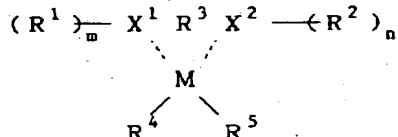
ン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成される触媒を

(C) オレフィン

の存在下に保存することを特徴としている。

【0008】

【化4】

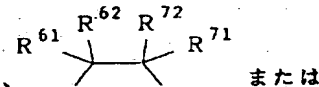


... (I)

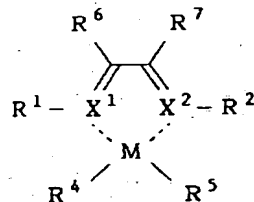
【0009】(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、 R^3 は、

【0010】

【化5】



または



... (I')

【0013】(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^1 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})$ 、または $-P(R^{11})$ 、(ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。) を示し、また R^1 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

上記のようなオレフィン重合用触媒を、オレフィンの存

在下に保存することにより、重合活性を保持したまま長時間保存することができる。

【0014】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒の保存法について具体的に説明する。

【0015】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0016】本発明では、

(A) 周期表第8～10族の遷移金属化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)アルキルボロン酸誘導体および(B-3)ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されるオレフィン重合用触媒を

(C) オレフィンの存在下に保存する。

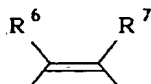
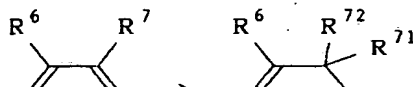
【0017】まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 周期表第8～10族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)周期表第8～10族の遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物である。

【0018】

【化7】

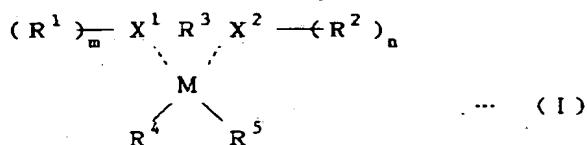


【0023】を示す。ただし、 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{1''}$ および $R^{2''}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または前記 R^1 および R^2 同様の炭化水素基を示す。

【0024】前記 R^1 、 R^2 、 R^3 （または $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ ）および R^4 （または $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ ）は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0025】 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0026】炭化水素基として具体的には、前記 R^1 および R^2 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基などが挙げられる。これらのアリール基、アラルキル基には前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。



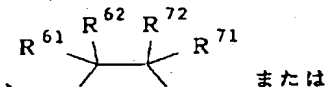
【0019】式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウム、白金である。 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示す。

10 【0020】 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが挙げられる。

20 【0021】mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数である。 R^3 は、

【0022】

【化8】

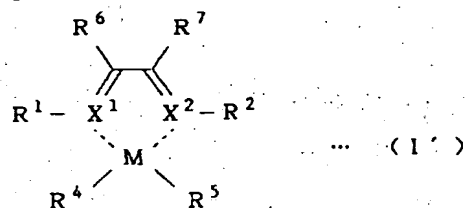


【0027】また、 R^1 および R^2 として、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-N(R^{1'})$ 、または $-P(R^{1''})$ で表される基も示される。 $R^1 \sim R^{1''}$ は、前記 R^1 および R^2 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、シクロヘキシル基などの炭素原子数が6～20のシクロアルキル基；ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基などの有機シリル基を示す。なお、上記アリール基、アラルキル基には、前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。そして $R^{1'}$ 同士または $R^{1''}$ 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。

【0028】前記 R^1 および R^2 は、互いに連結して環を形成していてもよい。前記一般式(I)で表される遷移金属化合物としては、下記一般式(I')で表される化合物が好ましい。

50 【0029】

【化9】

【0030】（式中、M、X¹、X²、R¹、R²、R

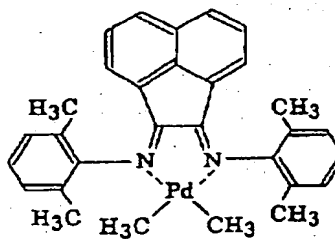
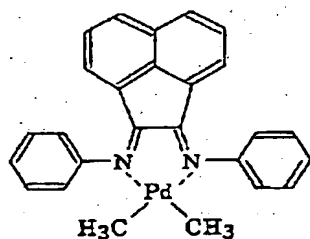
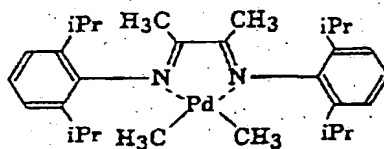
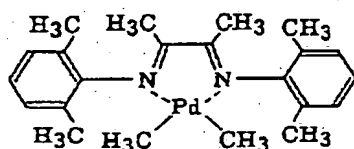
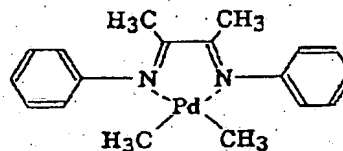
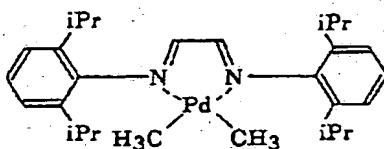
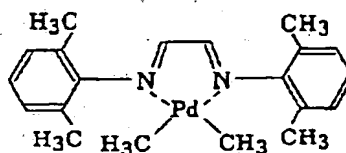
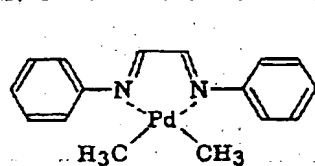
、R⁵、R⁴ およびR⁷ は、前記一般式（1）と同じである。）

このような一般式（1'）で表される遷移金属化合物の具体的なものとしては、次の化合物などが挙げられる。

下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

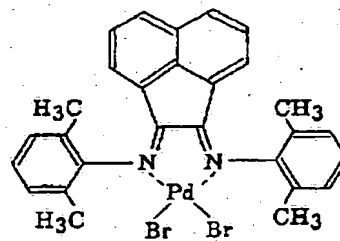
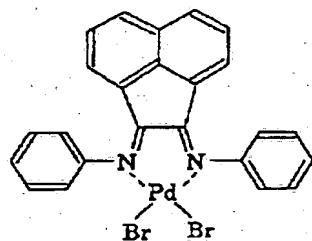
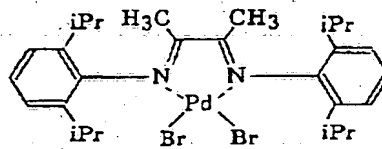
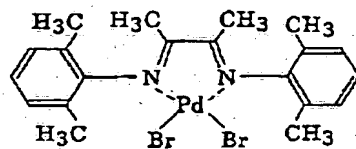
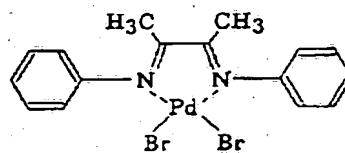
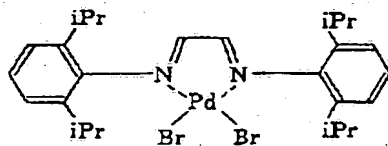
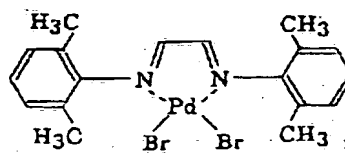
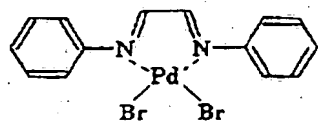
【0031】

【化10】



【0032】

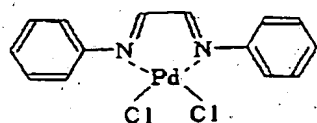
【化11】



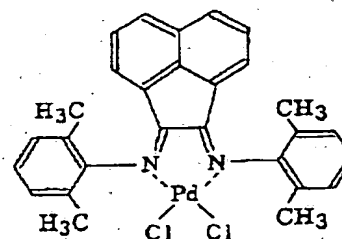
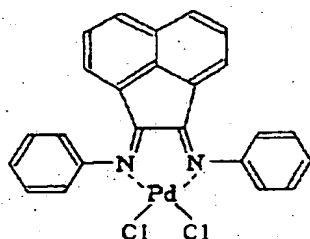
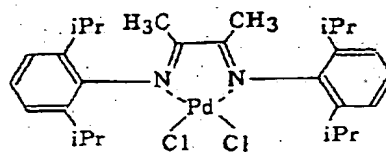
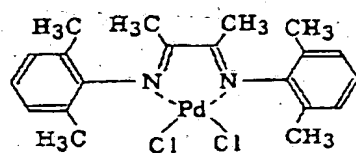
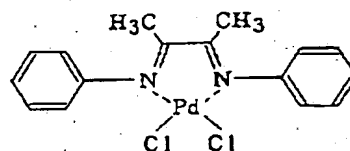
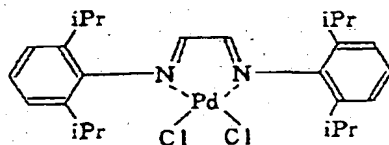
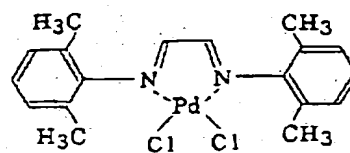
[0 0 3 3]

[化 1 2]

11



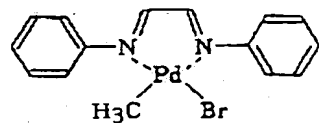
12



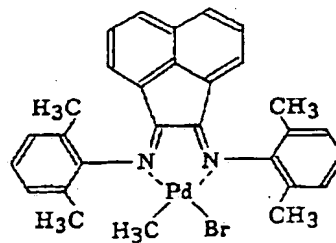
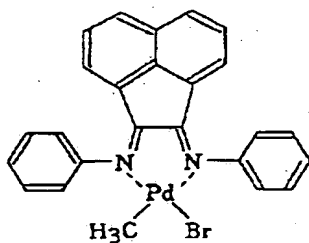
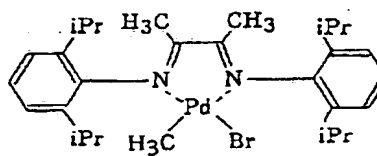
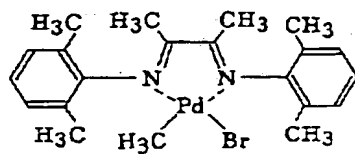
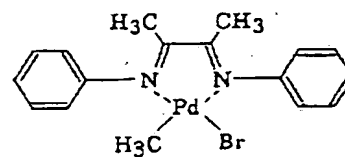
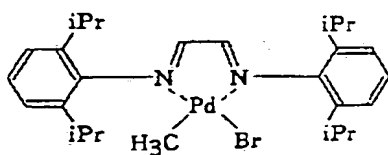
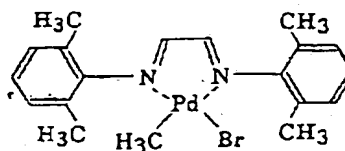
[0 0 3 4]

[化 1 3]

13



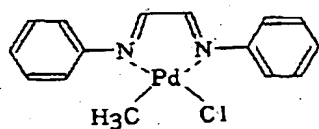
14



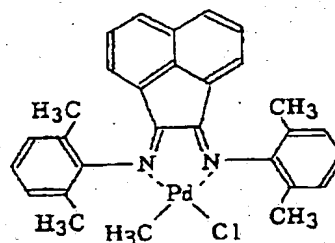
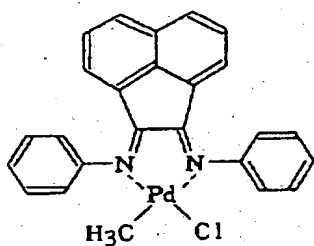
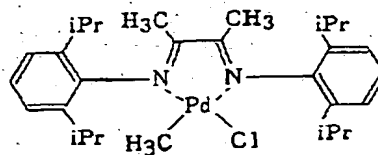
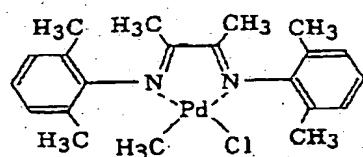
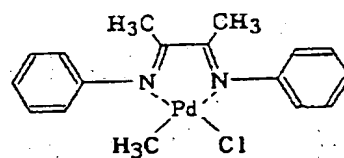
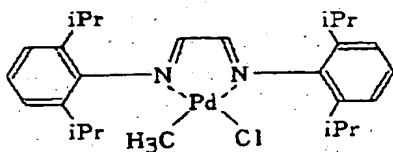
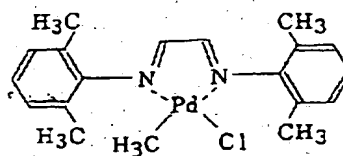
[0 0 3 5]

[化 1 4]

15



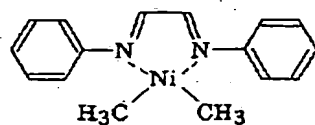
16



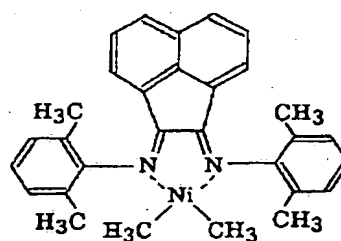
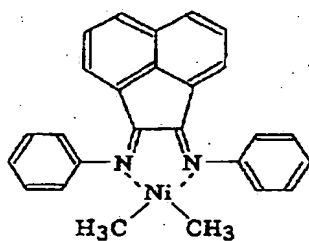
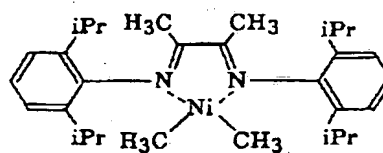
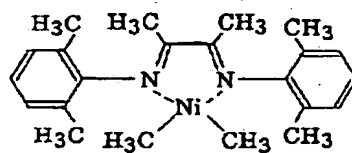
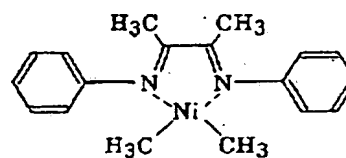
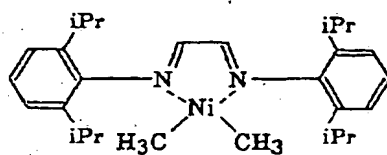
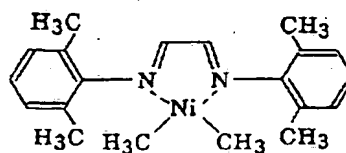
[0 0 3 6]

[化 1 5]

17

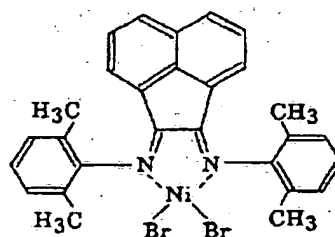
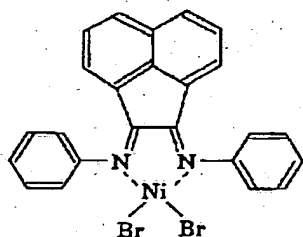
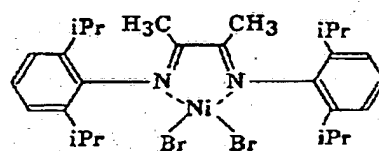
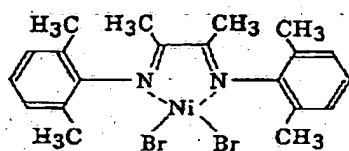
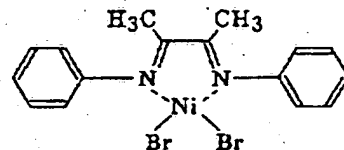
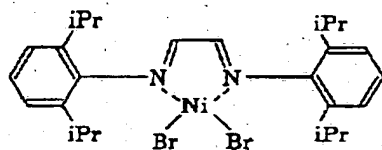
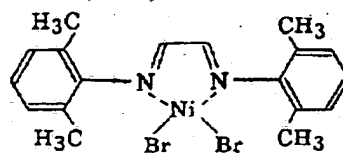
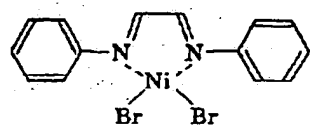


18



[0 0 3 7]

[化 1 6]

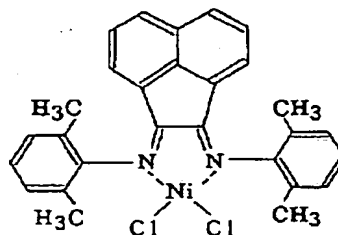
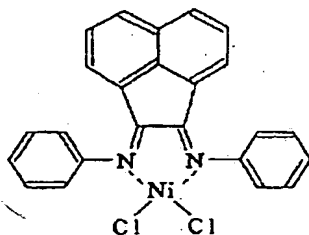
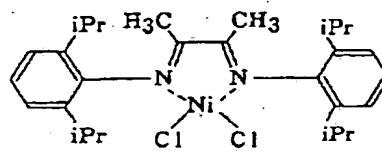
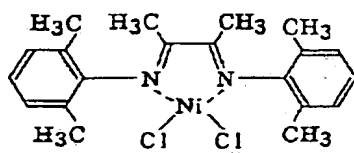
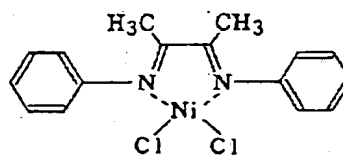
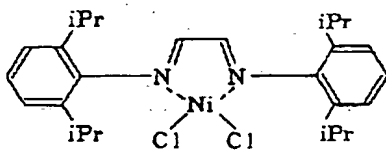
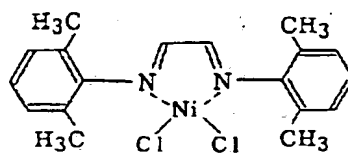
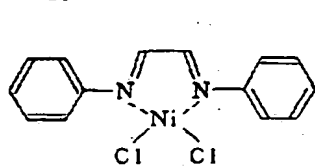


【0038】

【化17】

21

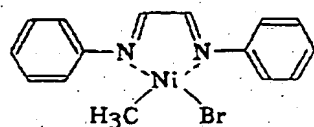
22



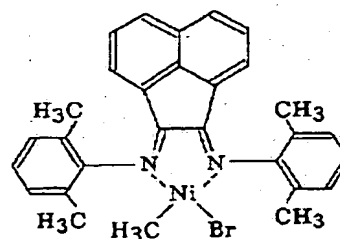
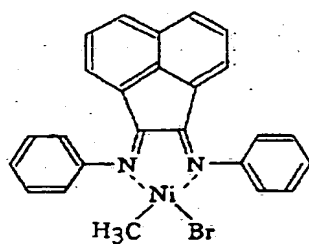
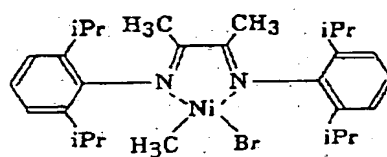
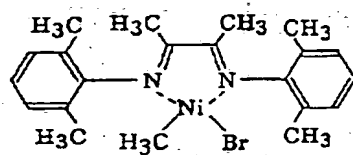
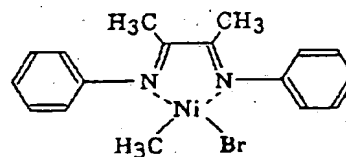
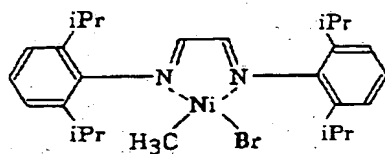
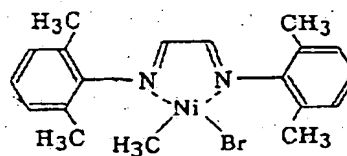
[0 0 3 9]

[化 1 8]

23



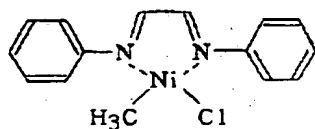
24



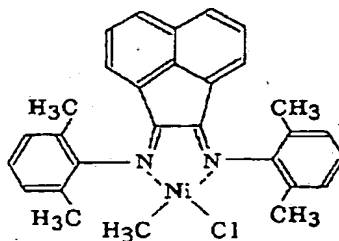
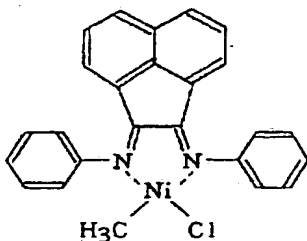
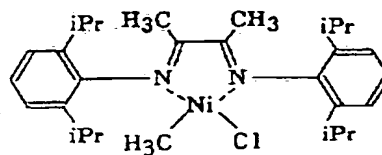
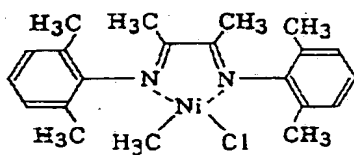
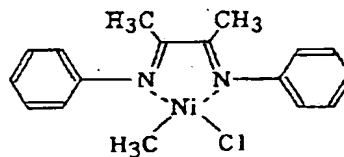
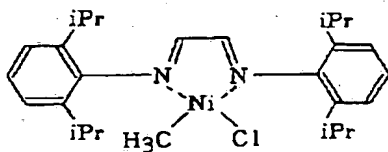
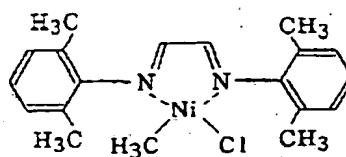
[0 0 4 0]

[化 1 9]

25



26



【0041】上記以外にも、前記一般式 (I') で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

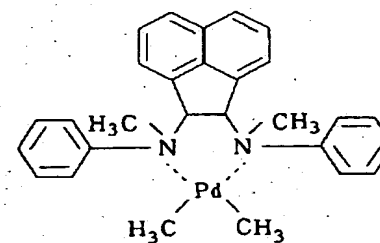
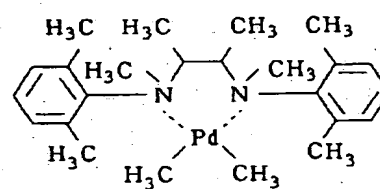
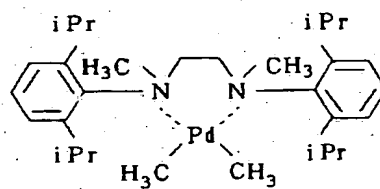
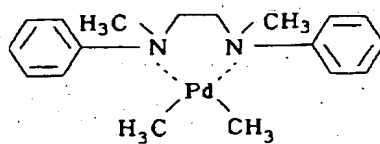
【0042】また、前記一般式 (I) で表される化合物 30

としては、上記以外に次の化合物などが挙げられる。下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

【0043】

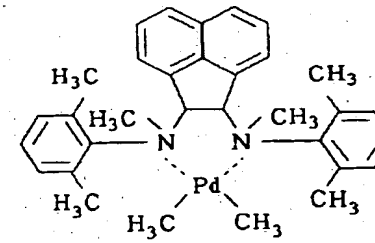
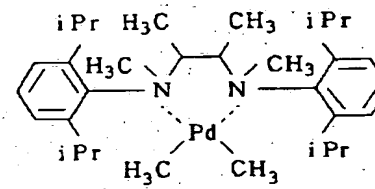
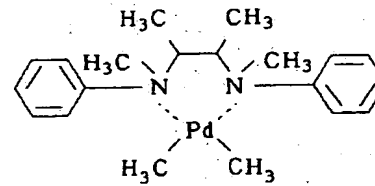
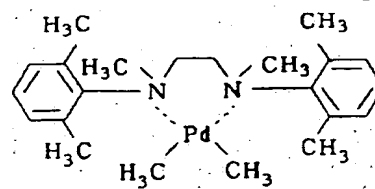
【化20】

27



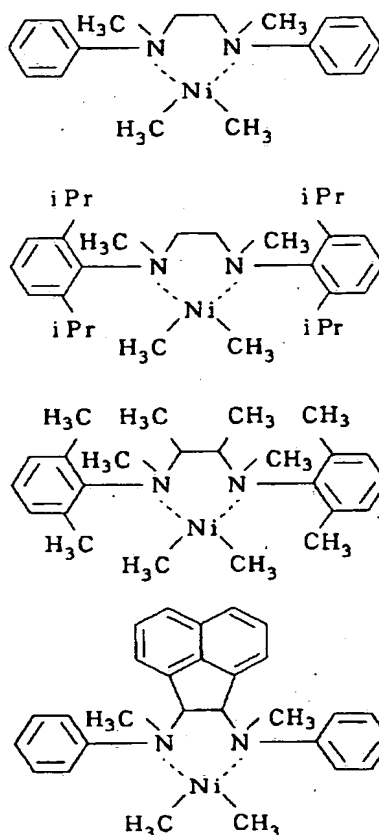
【 0 0 4 4 】

28

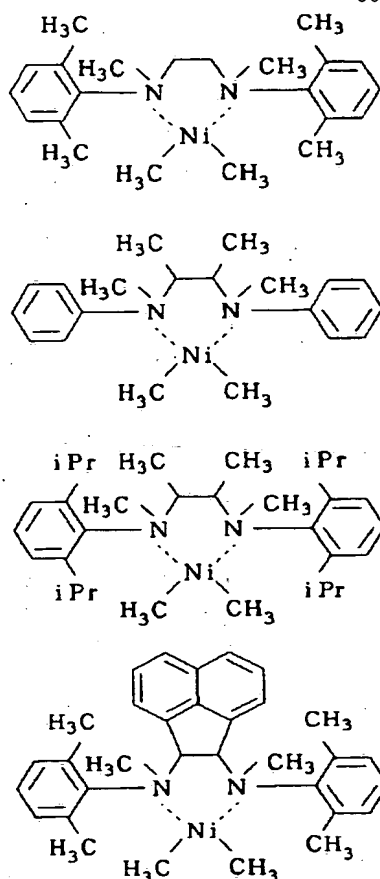


【 化 2 1 】

29



30



【0045】上記以外にも、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

【0046】上記のような遷移金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、前記のような (A) 遷移金属化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)アルキルボロン酸誘導体および (B-3)ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

【0047】(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で用いられる (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0048】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、ト

リアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0049】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0050】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘ

30

40

50

キシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなど 10



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0053】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0054】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

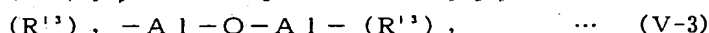
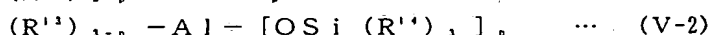
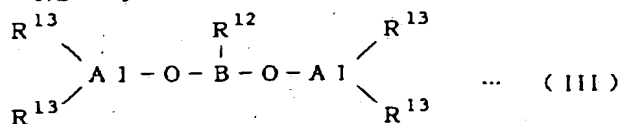
【0055】上記のような(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-2) アルキルボロン酸誘導体

本発明で用いられるアルキルボロン酸誘導体(B-2)としては、下記一般式(III)で表される化合物などが挙げられる。

【0056】

【化22】



(式中、Yは、水素原子またはハロゲン原子、 R^{14} は、50 水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の

のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

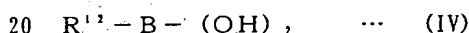
【0051】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0052】



【0057】式中、 R^{12} は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シロキシ基、低級アルキル基置換シロキシ基または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0058】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸誘導体(B-2)は、下記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{12} は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下にならば、不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0059】前記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0060】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(V-1)、(V-2)、(V-3)で表される有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

【0061】

炭化水素基、 p は $0 \leq p < 3$ であり、 R^{13} は、前記と同じ基を示す。）

前記一般式 (V-1)、(V-2)、(V-3) で表される有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0062】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0063】上記のような (B-2) アルキルボロン酸誘導体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

(B-3) ルイス酸またはイオン性化合物

本発明で用いられるルイス酸またはイオン性化合物 (B-3) としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US-547718 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

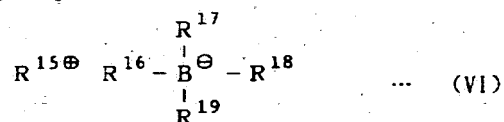
【0064】具体的には、ルイス酸としては、 BR （ R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロ

ン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p -トリル) ボロン、トリス (o -トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0065】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。

【0066】

【化23】



【0067】式中、 R^{15} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0068】 $R^{16} \sim R^{19}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0069】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリ (n -ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン； N,N -ジエチルアニリニウムカチオン、 N,N -2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの N,N -ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ (イソプロピル) アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

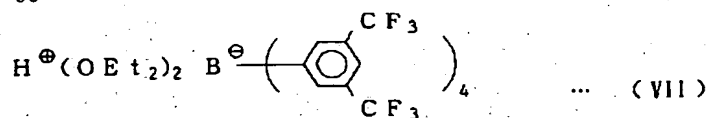
【0070】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0071】 R^{15} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、 N,N -ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0072】イオン性化合物としては、下記式 (VII) で表わされるホウ素化合物が好ましい。

【0073】

【化24】



【0074】(式中、Etはエチル基を示す。)

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフONIウム塩などを挙げることもできる。

【0075】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

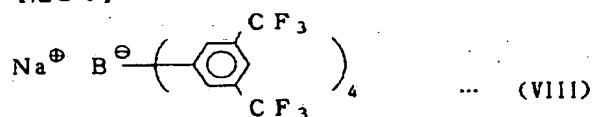
【0076】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0077】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(i-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0078】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0079】

【化25】



【0080】ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0081】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニ

オンの塩；トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）銅酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）金酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、トリス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）マンガン酸塩（IV）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0082】上記のような（B-3）ルイス酸またはイオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

（C）オレフィン

本発明で用いられる（C）オレフィンとしては、炭素原子数が2～20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。

【0083】上記のような（C）オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また本発明では、前記（A）遷移金属化合物、（B）（B-1）有機アルミニウムオキシ化合物、（B-2）アルキルボロン酸誘導体および（B-3）ルイス酸またはイオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を、（C）オレフィンの存在下に保存するに際して、必要に応じて（D）有機金属

化合物を用いることもできる。

【0084】（D）有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる（D）有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物などが挙げられる。

【0085】

（D-1）一般式 $R^1 \cdot Al(OR^2)_m \cdot H_n \cdot X_q$

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

【0086】（D-2）一般式 $M^1 AlR^2$

（式中、 M^1 はLi、Na、Kを示し、 R^2 は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。）で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0087】（D-3）一般式 $R^1 R^2 M^3$

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。）で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0088】前記（D-1）に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式 $R^1 \cdot Al(OR^2)_m \cdot H_n \cdot X_q$

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。）で表される有機アルミニウム化合物。

②一般式 $R^1 \cdot AlX_m$

（式中、 R^1 は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

③一般式 $R^1 \cdot AlH_3$

（式中、 R^1 は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

④一般式 $R^1 \cdot Al(OR^2)_m \cdot X_q$

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

【0092】（D-1）に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリ

10

20

30

40

50

イソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソブレンアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R'_{1.5}Al(OR^b)_1$ 、 $Al(OR^b)_3$ 、などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

【0093】また(D-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げる事ができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ 、などを挙げる事ができる。

【0094】前記(D-2)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、

$LiAl(C_2H_5)_3$ 、などを挙げる事ができる。

【0095】その他にも、有機金属化合物(D)としては、一般式

$(i-C_4H_9)_xAl_z(C_2H_5)_y$ 、

(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソブレンアルミニウムを使用することもできる。

【0096】さらにその他にも、有機金属化合物(D)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

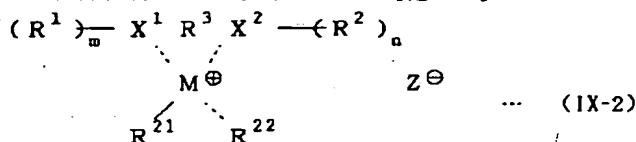
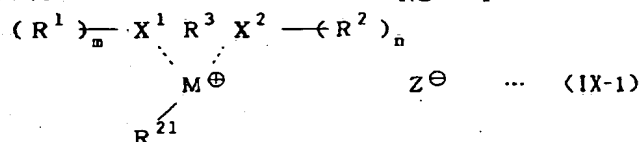
【0097】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0098】本発明で用いる有機金属化合物(D)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にイソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

【0099】このような有機金属化合物(D)はアルキル化剤として作用し、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(A)中の遷移金属(M)に結合している R' および/または R'' がアルキル基以外の原子または基、たとえば塩素、臭素などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などの基である場合に、これらをアルキル基に置換する。このようなアルキル基置換の遷移金属化合物(A)は(B)成分、特に(B-3)成分と反応し、触媒活性の高いイオン性錯体を形成する。

【0100】また、(D)有機金属化合物は、スカベンジャーとしても作用し、水その他の不純物を系内から除去して反応系を清浄に保つので、安定的に触媒の高活性を発現させることができるという効果が得られる。この作用は遷移金属化合物(A)中の遷移金属(M)に結合している R' および/または R'' がアルキル基の場合にも発現する。このため有機金属化合物(D)を、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(A)中の遷移金属(M)に結合している R' および/または R'' がアルキル基である遷移金属化合物(A)と併用した場合にも、上記と同様の効果が得られる。

【0101】上記のような(D)有機金属化合物は、1



【0113】(式中、 M 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は、前記一般式(I)と同じであり、 $R^{1'}$ および Z は、前記一般式(IX-1)と同じであり、 $R^{2'}$ は、遷移金属化合物(A)と(B)成分との接触に伴って(B)成分から形成されるエーテル化合物(エーテル分子)を示す。)

前記一般式(IX-2)において $R^{2'}$ で示されるエーテル化合物(エーテル分子)の具体的なものとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどが挙げられる。

【0114】上記のような成分(A)、成分(B)および成分(C)、必要に応じて成分(D)を混合することにより得られる触媒溶液は、オレフィン重合用触媒組成物として保存または取り扱われる。

【0115】成分(A)、成分(B)および成分

(C)、必要に応じて成分(D)を混合して得られた触媒溶液は、そのままオレフィンの重合に使用することが可能であり、重合時にさらに前記成分(B)および/または成分(D)を添加してもよい。

【0116】重合は、気相重合法あるいはスラリー重合法、溶液重合法などの液相重合法などのいずれでも行うことができ、液相重合においては、重合溶媒として不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。このような不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0117】本発明において、スラリー重合法を実施する際には、重合温度は、通常 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲であり、溶液重合法を実施する際には、重合温度は、通常 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲であり、気相重合法を実施する際には、重合温度は、通常 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0118】重合圧力は、通常常圧ないし 100 kg/cm^2 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。

【0119】さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。前記オレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が $2 \sim 20$ の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデ

セン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が $3 \sim 20$ の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0120】また、前記オレフィン重合用触媒で重合することができるモノマーとして極性モノマーが挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体などがあげられる。

【0121】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒の保存法は、長時間保存しても重合活性が低下することが少ない。

【0122】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

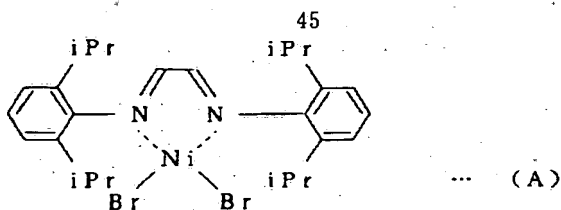
【0123】

【実施例1】

【触媒成分の混合】十分に窒素置換した内容積30ミリリットルのガラス製容器にトルエン5ミリリットルを装入し、次いで1-オクテンを0.2ミリモル、メチルアルミノオキサンをA1原子換算で0.5ミリモル、下記式(A)で表される遷移金属化合物を0.005ミリモルこの順序で加えて触媒溶液(a)を得た。なお上記の混合は 25°C の条件で行った。

【0124】

【化28】



【0125】〔重合〕充分に窒素置換した内容積500ミリリットルのガラス製オートクレーブにトルエン250ミリリットルを装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ1時間当り120リットル、80リットル）を流通させ、20℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノオキサンをAl原子換算で0.25ミリモル、引き続き、上記触媒溶液（a）（触媒溶液調製後1分経過したもの）を全量加え重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、20℃で30分間重合を行った。重合終了後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー4.8gが得られた。

【0126】

【比較例1】実施例1の〔触媒成分の接触〕において、1-オクテンを加えないこと以外は実施例1と同様にして触媒溶液（b）の調製を行い、この触媒溶液（b）を用いて実施例1と同様にして重合を行った。触媒溶液（b）は実施例1と同様に触媒溶液調製後1分経過したものを重合系に添加した。その結果、ポリマー1.2gが得られた。

【0127】

【実施例2】実施例1の〔触媒成分の接触〕と同様にして調製した触媒溶液（a）を25℃で24時間保存した。この24時間保存した触媒溶液（a）を用いて、実施例1と同様にして重合を行った。その結果、ポリマー4.4gが得られた。

【0128】

【比較例2】実施例1の〔触媒成分の接触〕において、1-オクテンを加えないこと以外は実施例1と同様にして触媒溶液（c）の調製を行い、これを24時間25℃で保存した。この24時間保存した触媒溶液（c）を用いて、実施例1と同様にして重合を行ったが、ポリマーは得られなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 林 哲 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内